セ ル ロ ー ス の 結 晶 構 造*

岡 村 圭 造**

Crystal Structure of Cellulose

by

Keizo OKAMURA

(Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto)

1 ま え が き

セルロースは植物の細胞壁の主成分であり、植物に可とう性を与え、構造を保持させる自然界で最も豊富な有機化合物である。

よく知られているようにスフ・人絹・セロハン・紙は木材中のセルロース分子を構成要素とするものであるが、分子構造のような1次構造が直接機械的性質に反映する例は少なく、いわゆる texture と呼ばれる2次構造によって支配されることが普通である。すなわち、セルロースについてみれば分子が真直に伸びきった構造をもつか、あるいは折りたたまれてクリスタリットを構成するか、といったことが結晶化度とともに材料の強度に、より直接的に影響するものと考えられる。たとえば、セルロースの主鎖の切断に必要な張力(—C—O—の結合エネルギー)は730 kg/mm²であるのに対して、高度に配向した乾燥ラミー繊維でさえ抗張力はせいぜい90 kg/mm²であり、セルロースの texture が、分子の配向、結晶化度、重合度といったパラメータとともに機械的性質を決定する重要な要因となることが理解されよう。

セルロースの2次構造については、セルロース分子が構造的に比較的簡単であるにもかかわらず、まだ合成されていないこともあって不明な点が多く、今なおセルロース鎖が真直に伸びているか、折りたたまれているかを断定する実験的確証もない状態であるが、セルロースの2次構造(結晶構造)に関して多くの考え方やモデルが提出されている。この総説では主としてそれらの考え方やモデルについて概観するつもりであるが、まずセルロース分子の conformation について述べてみたい。

2 セルロース分子の conformation

1928年 Harworth³⁾ はセルロース分子が β 1-4 グリ

コシッド結合よりなっていることを明らかにし、Meyer⁴⁾ らはこの化学的証拠とX線の結果を同時に説明するセルロース I のモデルとして、Meyer・Misch のモデルとしてよく知られている分子構造モデルを提出した。椅子型のグルコピラノース残基が β 1-4 結合により b 軸方向につながり $a=8.5 \text{ \AA}$, $b=10.3 \text{ \AA}$, $c=7.9 \text{ \AA}$, $\beta=84^\circ$ なる単位胞中に2個のセロビオース残基を含むこのモデルは、X線強度とよく一致するものであった。また(oko) 回折線が k が奇数のとき見いだされないことから、分子鎖方向に2回ら旋軸をもち、空間群として P_{21} が与えられているが、corner chain と center chain が逆平行にならんでいるこのモデルは、X線回折ラインの消滅則に由来する空間群の決定により必然的に帰結したものでないことに注意すべきである。すなわちもし corner chain と center chain が逆平行であることが、空間群に基づくものであれば、セルロースの結晶構造を考える際に、折りたたみ構造に非常に都合のよいものとなるが、 P_{21} という空間群は逆平行性を支持するものではない。

本庄・渡辺はバロニアセルロースの電子線回折を行ない、指数づけできないいくつかの回折が存在することから、Meyer-Misch の単位胞の a , c 軸を2倍にとる必要があると報告し⁵⁾、Fischer と Mann はラミーのX線回折図よりセルロース I の単位胞は単斜晶系形の三斜晶系 ($\alpha=\gamma=90^\circ$) であり、空間群 $P1$ に属すると述べている⁶⁾。電子線回折においては、しばしば禁止された回折がみられること、試料がラミーとバロニアというように異なることから、同一の回折パターンを与えるようには思えない。

その後、坪井⁸⁾、Mann, Marrinan, Liang, Marchessault¹⁰⁾ らはセルロースの偏光赤外スペクトルを測定し、 C_3 の OH 基と次のピラノース基の ring 酸素との間に分子内水素結合があり、また2種の分子間水素結合が存在することから、Liang-Marchessault の

* 原稿受理 昭和48年6月9日

** 正 会 員 京都大学農学部 京都市左京区北白川追分町

分子モデルを提案した。

3 セルロースの折りたたみ構造

1957年 Till¹¹⁾, Keller, Fischer¹²⁾ は、それぞれ独立に線状ポリエチレンのラメラ状単結晶を成長させ、Keller はこの構造を検討して、ポリエチレン分子が厚さ約 100 Å のラメラ内部でラメラ面に垂直に立ち、かつ鋭く折りたたまれていることを結論して、従来から信じられてきたふさ状ミセルの概念を、根本的に覆す報告をした。この折りたたみ構造はその後、ポリエチレンにとどまらず、ナイロン、ポリオキシメチレンなど合成高分子においてきわめて普遍的にみられる構造であることがわかってきた。

セルロースの分野においては、1963年 Manley¹⁴⁾ によってセルローストリアセテートのラメラ状単結晶を得た。単結晶が電子線ビームにより容易に崩壊するので電子線回折像を得るのは困難であるが、得られた回折像は分子がラメラに直角に配列していることを示した。これを契機にしてセルロースの折りたたみ構造についての論議が盛んになり、数多くの折りたたみモデルが提案された。

3・1 Manley のモデル

Manley¹⁵⁾ はラミー、木綿、木材、パロニアおよびバクテリアセルロースを超音波で碎解し、リンタングステン酸ナトリウムが酢酸ウラニルで負染色し、電顕写真を撮り、ラミーが直径 35 Å のマイクロフィブリルの束よりなり、長さ方向に約 40 Å の構造の周期的変化があることを見いだした。パロニアのマイクロフィブリルの場合は、幅 175 Å で長軸が 200~400 Å のだ円状物質よりなり、このものも直径 35 Å の小さいフィラメントよりなる。パロニアのマイクロフィブリルをMylarフィルムにのせ、Mylar フィルムを延伸することにより、より小さなフィブリルに分ける方法を用いたGardner と Blackwell の実験においても、直径 35 Å といった値が得られている。¹⁶⁾ このように長さ方向に 40 Å、直径 35 Å の“string of pearls” 状のマイクロフィブリル中のセルロース分子の形態として、Manley は、セルロース分子の折りたたまれたリボンが、らせん状に巻かれているという図1のモデルを提出した。¹⁵⁾¹⁷⁾ Manley の折りたたみモデルの断面を考えると図2の

図1 Manley が提案した天然セルロースのマイクロフィブリルの構造モデル。bのリボンが巻かれてaのようになる¹⁵⁾

図2 図1に示された模式図に従い、セルロース分子を折りたたみ、巻いたときの、らせんの横断面

ようになり、このモデルに対しては(1)鎖の方向が異なると、互いの chain の距離に差ができて不合理¹⁸⁾、(2)らせんの直径が 35 Å では赤道線、各層線の出現の可能性に乏しい¹⁸⁾、(3)セルロースの単位胞断面が直方型であるとすれば、図中B分子鎖をつなぐ円周を標準として、A分子鎖は内側で30%の圧縮、外側で30%引張りしていることになり、5%程度の分子鎖間隔変化で結晶性を失うポリマー結晶の特性を考えれば、これはそもそも結晶ではあり得ないといった批判がある。また Manley らのモデルの根拠となった幅 35 Å の珠状の構造についても、Hanna は、¹⁹⁾ “phase image granularity”, 超薄切片の厚み、負染色剤の構造、支持膜の性質に基づくアーティファクトではないかと述べている。

3・2 Nissan のモデル²¹⁾

図3 Nissan のセルロースI結晶リットモデル²¹⁾

Nissan はセルロース単位胞の corner chain だけが,あるいは center chain だけが, (100) または (001) 面に折りたたまれた図 3 のような構造を提案した. このモデルによると同一 chain の間隔は (100) 面内で $7.8 \text{ \AA}$, (001) 面内で $8.2 \text{ \AA}$ となり, かなりシャープな折りたたみとなる. また従来の Meyer-Misch の central chain と corner chain の方向が異なるといった条件を満足せず, 単位胞の a および c 軸の長さを 2 倍にとる必要がある. シャープな折りたたみという点については, 渡辺²²⁾は舟型グルコースによる折りたたみの可能性を検討している.

3・3 Chang のモデル²³⁾

Chang は折りたたみをつくるのに, 椅子形のいわゆる Hermans conformation のセルロース分子よりエネルギー的に 2.5 kcal/mol だけ高い連続した 3 個の loop conformation (Hermans conformation より loop conformation への変化は, 主鎖の C_1-O 結合あるいは C_4-O 結合のまわりに, 分子を 140° 回転することによって達せられ, この 1 回の回転エネルギー障壁は 6 kcal/mol) を考えることにより, 主鎖に全然ひずみを与えないで, 180° 向きを変えることが可能であるとして図 4 のようなモデルを提案した. 折りたたみは (101) 面内で起こり, levelling off DP に相当する折りたたみ平均長をもち, 加水分解に際しては, この弱い loop chain が attack されて levelling off DP のクリスタリットを与えるとしている.

図 4 Chang によるセルロースクリスタリットの透視図²³⁾

3・4 その他の折りたたみモデル²⁴⁾

Ellefson²⁴⁾ らは (101) 面内で長さ $500 \text{ \AA}$ の折りたたみを考え, この種のモデルとしては最初のものであるが, 何ら実験的事実に基づくものではない. さらに Bittiger および Husemann²⁵⁾²⁶⁾ は, $200 \text{ \AA}$ の幅で折りた

図 5 Bittiger および Husemann によるセルロースエレメンタリーフィブリルの模式図²⁶⁾

たまれた厚さ $20 \text{ \AA}$ のリボンが $35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA}$ の正方形の断面をもって巻かれている, 図 5 のような構造を提案しているが, このモデルは Manley のモデルを modify したものと考えることができよう.

4 折りたたみ構造に対する批判

セルロース分子が折りたたまれているとする考え方の論拠として, 今まで述べた(1)セルロース誘導体の単結晶が $200 \text{ \AA}$ の layer height をもち, 分子が layer に直角に配列している. (2)電子顕微鏡観察によると, $35 \text{ \AA}$ の珠状構造がみられるといったことの他に, 次のようなことが挙げられる. (3)もしふさ状ミセルが加水分解を受けたならば, 非晶領域が最初に攻撃され, 結晶化度は上がり, accessibility は低下するであろう. Cotton linter についての実験結果は, 加水分解により DP が 1020 から 190 に低下する間, accessibility は 40% と変わらなかった. 折りたたみ構造をとるとすると, この現象は, 単に反応が表面とクリスタリットの端から順次起こると説明することができる. (4)各種天然セルロースの加水分解の LODP が約 200 の一定値を示す.²⁷⁾ (5) Meyer, Misch の単位胞のモデルにおける central chain と corner chain が逆方向になっていることが, 折りたたみによって説明できる, などである.

しかし, セルロースが折りたたみ構造をもっているという考え方に対しては, 当然のことながら数多くの批判がある.

4・1 実験的事実に基づく批判

(1) 折りたたみ構造の基本要素である, 折りたたみ周期を立証する X線小角散乱像がみられないこと.

(2) Mathieson と Poppleton²⁸⁾ は, セロビオースが 2 個つながった β セロテトラオズの構造を, 空間群 $P1$ をもつ三斜晶系としているが, 平行 chain であることになり, このことはセルロースにまでふえんして考えることができるのではないかと²⁹⁾

(3) Mühlethaler²⁹⁾ らは天然セルロース分子の arrangement をはっきりさせようとして, 次のような実験を行なった. すなわち繊維を分子の伸びきった長さに相当する間隔で切断し, もし分子が伸びきっておれば, 切断された試料の平均重合度は切断前の $1/2$ になるべ

図6 (a)分子を一定長で切断するとき、分子が引き伸ばされている時と折りたたまれているときとで分子長がいかにか異なるかを示す模式図 (b)切断前および切断後のセルロース・トリカーバニレート の GPC²⁹⁾

きであろうし、分子が折りたたまれていると、重合度はもとの試料とほとんど変わらないはずである。ラミ繊維をカルバミル化して GPC で分析したかれらの結果は、重合度は切断により $1/2.45$ となり前者の結論を支持した。この実験をもとにして、Mühlethaler³⁰⁾らは、セルロースの構造モデルとして、Statton が合成高分子について提案した格子欠陥を考慮したモデル(図7)をセルロースに適用している。この実験につ

図7 Mühlethaler によるセルロースのエレメンタリーフィブリルの構造モデル²⁹⁾

いては分子長 2μ で試料を切断する際に、分子は単に機械的に切られるだけでなく、熱分解によっても解重合を受けるはずであるという反論がある。

4・2 同時重合結晶化

J. R. Colvin はバクテリアセルロースの形成過程を研究して、セルロースの重合と結晶化は同時かまたはそれに近いと述べている³¹⁾。セルロースではないが、不均一触媒を用い同時重合結晶化させたポリエチレンの、“nascent morphology”に関する Marchessault³²⁾らの研究によれば、ポリマーは引き伸ばされた構造をもっており、この重合結晶化の系はセルロースやキチンのような天然ポリマーの生成成にとって有用なモデルとなるであろうと述べている。同様なことは同時重合結晶化したポリオキシメチレンや、エチレンやプロピレンの重合結晶化の反応中に、液を流動させてせん断応力下に結晶を生長させてつくった合成パルプ試料についても、分子鎖方向に X 線小角散乱ピークがみられないことが、小林によって確認されている¹⁹⁾。

4・3 キチンの構造とセルロース構造の対比

キチンは甲殻類の甲殻に多量に存在するが、また、セルロースが植物の骨格物質であるのと同じように、菌類中の細胞壁にセルロースの代わりに、あるいはセルロースとともに存在して骨格物質をなす。化学構造上も下図のようにセルロースに似た構造をもち、C-2 の位置の尿酸基がアセチルアミノ基、 $-\text{NHCOCH}_3$ で置き換えられた一種のセルロース誘導体と見なすこともでき、しばしばセルロースと対比される。

図8 キチンの化学構造式

キチンは α 、 β 、 γ の3種の多形をもち、このうち α -キチンは $P_2,2_1$ の空間群をもち、単位胞中の2個の chain は逆平行に配列し、packing もよく、最も安定であるのに対して、 β -キチンの空間群は P_2 で単位胞当たり1つの分子しか存在しないので、すべての分子は平行である³⁴⁾。また β -キチンを強塩酸で処理すると膨潤し、鎖の折りたたみを伴って、容易に β から α へ transformation するが、 α から β への transformation は起こらない³⁵⁾。Marchessault³⁶⁾らは、キチンが“native”な状態で平行および逆平行構造をもっていること、セルロースとキチンが類似した繊維構造をもっていることから、多分合成機構も類似しているものと考え、キチンの β -構造に対してセルロースⅠを、 α -構造に対してセルロースⅡを対比して、

セルロースについても，平行 chain と逆平行 chain の両方の可能性があるのではないかと述べている。

5 あ と が き

以上，セルロースの結晶構造について概述してきたが，はじめにも述べたようにまだ不明な点も多く，J. R. Colvin³⁷⁾ が Seventh Cellulose Conference で，植物細胞壁中のマイクロフィブリルについて投げかけた疑問点を挙げて，しめくくりとしたい。

- (1) ミクロフィブリル中の天然セルロースは，折りたたまれているのか，真直に伸びているのか？
 - (2) もし chain が真直ならば，ミクロフィブリル中ですべて同じ polarity をもっているのだろうか？
 - (3) 分子の成長の方向に影響し，全セルロースミクロフィブリルの deposition に影響することのできる，分子力は何か？
 - (4) さらに，細胞壁中で幾千というセルロースミクロフィブリルの生長方向が，突然，しかも正確に，ある場合には反対方向にどのようにして変わるのか？
- これらの疑問を説明する新しい考え方と，すぐれた実験技術が待望される。

参 考 文 献

- 1) Otto, E., H. M. Spurlin, and M. W. Graffin, "Cellulose and Cellulose Derivatives", Part III, p.1328 (1958) Interscience Publishers, Inc., New York
- 2) Nissan, A.H., and G.K. Hunger, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" edited by H. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, **Vol. 3**, p.133 (1965) Interscience Publishers, Inc., New York
- 3) Harworth, W.N., *Helv. Chim. Acta.*, **11**, 547(1928).
- 4) Meyer, K. H., and H. Mark, *Z. Physik. Chem.*, **B2**, 115 (1929); Meyer, K.H., and L. Misch, *Ber.*, **70B**, 266 (1937); Meyer, K. H., and L. Misch, *Helv. Chim. Acta.*, **20**, 232 (1937).
- 5) Honjo, G., and M. Watanabe, *Nature*, **181**, 326 (1958).
- 6) Fischer, D.G., and J. Mann, *J. Polymer Sci.*, **42**, 189 (1960).
- 7) たとえば，小林恵之助，"高分子の電子顕微鏡による研究"，高分子の物性，化学増刊，No.8 (1962) 化学同人，京都
- 8) Tsuboi, M., *J. Polymer Sci.*, **25**, 159 (1957).
- 9) Mann, J., and H.J. Marrinan, *J. Polymer Sci.*, **27**, 595 (1958).
- 10) Liang, C.Y., and R. H. Marchessault, *J. Polymer Sci.*, **37**, 385 (1959).
- 11) Till, P.H., *J. Polymer Sci.*, **24**, 301 (1957).
- 12) Keller, A., *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
- 13) Fischer, E.W., *Z. Naturforsch.*, **12a**, 753 (1957).
- 14) Manley, R. St. J., *J. Polymer Sci.*, **1A**, 1875 (1963).
- 15) Manley, R. St. J., *Nature*, **204**, 1155 (1964).
- 16) Gardner, K.H., and J. Blackwell, *J. Polymer Sci.*, **C36**, 327 (1971).
- 17) Manley, R. St. J., *J. Polymer Sci.*, **9A2**, 1025 (1971).
- 18) 渡辺貞良，高分子，**19**, 362 (1970).
- 19) 小林恵之助，セルロースミクロシンポジウム講演要旨集 (1972) 高分子学会，東京
- 20) Hanna, R.B., *J. Polymer Sci.*, **C36**, 409 (1971).
- 21) Nissan, A.H., in "Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood" edited by R. H. Marchessault and C. Skaar (1967) Syracuse University Press, Syracuse, New York
- 22) 渡辺貞良，セルロースミクロシンポジウム講演要旨集 (1972) 高分子学会，東京
- 23) Chang, M., *J. Polymer Sci.*, **C36**, 343 (1971).
- 24) Tønnesen, B. A., and Ø. Ellefsen, *Norsk. Skogind.*, **14**, 266 (1960).
- 25) Bittiger, H., and E. Husemann, *Das Papier*, **23**, 17 (1969).
- 26) Bittiger, H., E. Husemann, and A. Kuppel, *J. Polymer Sci.*, **C28**, 45 (1969).
- 27) 渡辺貞良，林 治助，赤松忠義，第20回高分子年次大会 (1971) 東京
- 28) Mathieson, A. McL., and B.J. Poppleton, *Nature*, **219**, 1046 (1968).
- 29) Muggli, R., H.-G. Elias, and K. Mühlethaler, *Makromol. Chemie.*, **121**, 290 (1969); Mühlethaler, K., *J. Polymer Sci.*, **C28**, 305 (1969).
- 30) Statton, W.O., *J. Polymer Sci.*, **C18**, 33 (1967).
- 31) Colvin, J. R., in "The Formation of Wood in Forest Trees" edited by M.H. Zimmerman, p.189 (1964) Academic Press, New York
- 32) Chanzy, H., and R.H. Marchessault, *Macromolecules*, **2**, 108 (1969).
- 33) Sarko, A., and R.H. Marchessault, *J. Polymer Sci.*, **C28**, 317 (1969).
- 34) Carlström, D., *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, **3**, 669 (1957).
- 35) Blackwell, J., *Biopolymers*, **7**, 281 (1969).
- 36) Rudall, K.M., *J. Polymer Sci.*, **C28**, 83 (1969).
- 37) Colvin, J. R., *J. Polymer Sci.*, **C36**, 407 (1971).